

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **04091138 A**

(43) Date of publication of application: **24.03.92**

(51) Int. Cl.

C08J 5/18

(21) Application number: **02208835**

(22) Date of filing: **06.08.90**

(71) Applicant: **FUJIMORI KOGYO KK**

(72) Inventor:
**ICHIKAWA RINJIRO
ARAI KOZO
KAMEDA TAKAO**

(54) PRODUCTION OF KERATIN FILM

(57) Abstract:

PURPOSE: To produce a high-quality keratin film having suppressed hydrolysis of wool protein by dissolving wool in thioglycolic acid, making the solution into a film, drying and then cleaning the prepared film with water under an unheated state.

CONSTITUTION: Wool is dissolved in 100% thioglycolic acid into 0.1-30wt.% solution at 40-90°C, optionally an

insoluble content is removed by a means such as filtration, the solution is made into a film, which is dried, for example, under a little reduced pressure at 40-90°C for 1-2 hours to vaporize thioglycolic acid, the prepared film is washed with water under an unheated state to give a high-quality keratin film having suppressed hydrolysis of wool protein, high molecular weight and high strength free from deterioration.

COPYRIGHT: (C)1992,JPO&Japio

BEST AVAILABLE COPY

⑨ 日本国特許庁(JP)

⑩ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A) 平4-91138

⑤ Int. Cl.³

C 08 J 5/18

識別記号

CF J

庁内整理番号

8517-4F

⑬ 公開 平成4年(1992)3月24日

審査請求 未請求 請求項の数 1 (全3頁)

⑭ 発明の名称 ケラチンフィルムの製造方法

⑯ 特 願 平2-208835

⑰ 出 願 平2(1990)8月6日

特許法第30条第1項適用 1990年2月7日 CHRISTCHURCH NEW ZEALAND 発行の
ABSTRACTS「THE 8th INTERNATIONAL WOOL TEXTILE RESEARCH
CONFERENCE」に発表

⑱ 発 明 者 市 川 林 次 郎 東京都中央区日本橋馬喰町1丁目4番16号 藤森工業株式
会社内
⑲ 発 明 者 新 井 幸 三 群馬県桐生市相生町1-498-13
⑲ 発 明 者 亀 田 隆 夫 群馬県桐生市東久方町3-4-25
⑳ 出 願 人 藤 森 工 業 株 式 有 限 公 司 東京都中央区日本橋馬喰町1丁目4番16号
㉑ 代 理 人 弁 理 士 小 島 隆 司

明 細 書

1. 発明の名称

ケラチンフィルムの製造方法

2. 特許請求の範囲

1. 羊毛を100%チオグリコール酸に溶解し、これを成膜し、乾燥してチオグリコール酸を揮発させた後、得られたフィルムを非加熱下に水で洗浄してフィルム中の残存チオグリコール酸を除去することを特徴とするケラチンフィルムの製造方法。

3. 発明の詳細な説明

〔産業上の利用分野〕

本発明は、羊毛からケラチンフィルムを製造する方法に関する。

〔従来の技術及び発明が解決しようとする課題〕

従来、羊毛繊維をチオグリコール酸(塩)の水溶液で還元処理して、そのジサルファイド結合-S-S-を開裂させることは知られている。

しかし、羊毛繊維をこのようにチオグリコール

酸の水溶液で還元処理すると、ジサルファイド結合のみではなくアミド結合をも開裂させ、羊毛蛋白質の加水分解が進行するため、被処理物がかなり低分子化し、これから得られるフィルム等の強度などを損なうことが生じる。

このような点から、従来チオグリコール酸ナトリウム水溶液を酸化剤で処理して一部がジチオグリコール酸ナトリウムとなった部分酸化チオグリコール酸ナトリウム水溶液で羽毛類を処理したり(特開昭53-119900号公報)、得られたケラチン膜に脂肪族多価アルコールを含有させてケラチン膜を強靱かつ柔軟性にしたり(特公昭55-33826号公報)など、種々の手法が提案されているが、羊毛をより簡単に処理して高分子量で強度の大きいケラチンフィルムを得る方法が要望される。

〔課題を解決するための手段及び作用〕

本発明者らは、上記要望に応えるため鋭意検討を行った結果、チオグリコール酸を水に溶解した水溶液として使用するのではなく、チオグリコー

ル酸をそのまま100%濃度で羊毛を溶解する溶解剤として用いた場合には、羊毛のジサルファイド結合は開裂させて羊毛繊維を溶解させるが、羊毛蛋白質の加水分解反応は抑制され、従ってチオグリコール酸が羊毛蛋白質を強く劣化させることのないマイルドな溶媒であること、また、羊毛を溶解したチオグリコール酸を成膜し、次いで乾燥することによりケラチンフィルムが得られるが、このフィルム中に残存するチオグリコール酸を除去する場合、加熱下に水で洗浄すると洗浄速度は速いものの羊毛蛋白質の加水分解を促進させるのに対し、室温下、即ち非加熱下に水で洗浄すると加水分解が抑制され、強度の大きいケラチンフィルムが得られることを知見し、本発明をなすに至ったものである。

従って、本発明は、羊毛を100%チオグリコール酸に溶解し、これを成膜し、乾燥してチオグリコール酸を揮発させた後、得られたフィルムを非加熱下に水で洗浄してフィルム中の残存チオグリコール酸を除去することを特徴とするケラチン

チオグリコール酸に羊毛を溶解した後は、必要により濾過等の手段で不溶分を除去し、次いで成膜する。成膜方法としては公知の方法を採用でき、例えばテフロン、ポリエチレンテレフタレート等の基材に羊毛を溶解したチオグリコール酸溶液を塗布するなどの方法を採用することができる。

このように成膜した後、乾燥してチオグリコール酸を揮発させ、フィルムを得る。この場合、乾燥条件は適宜選定され、例えば若干の減圧下に40～90℃で1～20時間乾燥するという条件を採用することができる。なお、このように高温、長時間の乾燥を施しても、チオグリコール酸は水を含んでいないため、羊毛蛋白質の加水分解が避けられる。

次に、乾燥して得られたフィルムは、なおチオグリコール酸が残存しているため、水で洗浄し、チオグリコール酸を除去する。この場合、水の洗浄は、加熱下に行なうと加水分解が促進され、フィルムの劣化、低分子化が進むため、非加熱下、即ち室温下に行うものであり、これによって加水

フィルムの製造方法を提供する。

以下、本発明につき更に詳しく説明する。

本発明は出発原料として羊毛を使用するものであるが、羊毛の種類は特に制限されず、例えばリンカーン種羊毛、メリノ種羊毛などを用いることができる。また、原料としてくず羊毛を用いることにより、くず羊毛の有効利用を計ることができる。

本発明においては、かかる羊毛原料をまずチオグリコール酸に溶解する。

ここで用いるチオグリコール酸は実質的に水を含まない100%濃度のもので、水を含むチオグリコール酸を使用すると羊毛蛋白質の加水分解、劣化が進むため、好ましくない。

なお、チオグリコール酸に羊毛を溶解させる場合、チオグリコール酸を加熱することができるが、加熱温度は40～90℃程度とすることが好ましい。また、チオグリコール酸中の羊毛濃度は種々選定されるが、通常0.1～30重量%の範囲である。

分解が抑制され、フィルムの劣化が可及的に防止される。なお、室温以下の冷水による洗浄も、加水分解が生じ難いので、勿論採用し得る。洗浄は水にフィルムを浸漬することによって行ってもよく、或いは流水下に洗浄するようにしてもよい。洗浄時間は特に制限されないが、通常数分～数時間程度である。

なお、水で洗浄したフィルムは、常法により乾燥することができる。

〔発明の効果〕

本発明によれば、水を含まないチオグリコール酸を羊毛の溶解剤として使用したことにより、羊毛の溶解時及び成膜、乾燥時において高温、長時間の条件を採用しても羊毛蛋白質の加水分解が抑制され、また水洗を非加熱下に行うことにより、羊毛蛋白質がチオグリコール酸と水との共存状態にさらされても同様に加水分解が可及的に抑制される。従って、高分子量で劣化のない、強度の大きい高品質のケラチンフィルムが製造される。

以下、実施例と実験例を示し、本発明を更に具

体的に説明する。

〔実施例〕

メリノ種羊毛繊維を60℃、24時間でチオグリコール酸に5%濃度となるように溶解した後、不溶分(最初の羊毛量の約1%)を濾過により除去した。次いで、ガラス板上に成膜し、80～90℃で20時間乾燥し、得られたフィルムを室温下の水中に一夜浸漬し、これを乾燥して、約10μm厚さの透明のケラチンフィルムを得た。

得られたフィルムの25℃水中における初期弾性率は $2.5 \times 10^7 \text{ N/m}^2$ 、引っ張り強さは $7.3 \times 10^5 \text{ N/m}^2$ 、引っ張り歪は3.3%であった。また、フィルムの架橋結合密度は 0.41 mmol/cm^2 であり、成膜、乾燥時にかなりの分子間架橋結合が生じていることが認められた。

〔実験例1〕

羊毛蛋白質をチオグリコール酸に1.00 g/dL及び0.50 g/dL濃度で80℃において約3時間で溶解させた。

間、後者は120℃で1時間乾燥した。

その結果、100%のチオグリコール酸を使用したものは強度も強く、フィルムとして使用に耐えるものであったが、チオグリコール酸水溶液を使用したものは、テフロン板上で強度を保つほどのフィルム形成がなされなかった。これは、チオグリコール酸水溶液を用いると、羊毛蛋白質の溶解で加水分解反応が生じ、重合度がかなり低下していると思われるのに対し、チオグリコール酸のみの使用では、水が存在しないことから加水分解反応が抑制され、羊毛自体の分子量を保持しているためと考える。

4. 図面の簡単な説明

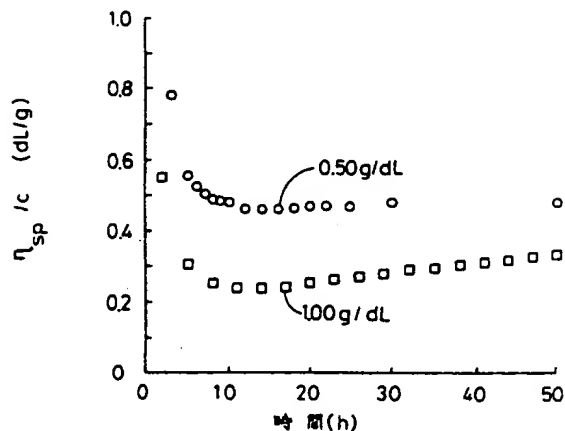
図面は羊毛を溶解したチオグリコール酸溶液の経時的な粘度変化を示すグラフである。

次に、得られた溶液を80℃で更に所定時間放置したときの粘度変化を調べた。結果を図面に示す。

図面の結果より、羊毛を溶解したチオグリコール酸溶液の粘度は最初の10時間程度までは低下するが、その後は粘度低下がなく、むしろ若干粘度上昇することが認められる。この場合、初期の粘度低下はジサルファイド結合の還元であり、その後の粘度上昇は蛋白質分子の凝集に帰因するものと考えられ、チオグリコール酸が80℃という高温下で長時間放置した場合でも羊毛蛋白質を加水分解させることのないマイルドな溶解剤であることが知見される。

〔実験例2〕

羊毛蛋白質をチオグリコール酸(100%濃度、14.3モル)に10%濃度で溶解させたもの及び羊毛蛋白質をチオグリコール酸水溶液(チオグリコール酸6モル)に5%濃度で溶解させたもの(いずれも溶解条件は60℃、24時間)をそれぞれテフロン板上に成膜し、前者は80℃で1時



出願人 藤 森 工 業 株式会社
代理人 井 理 士 小 島 隆 司